



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

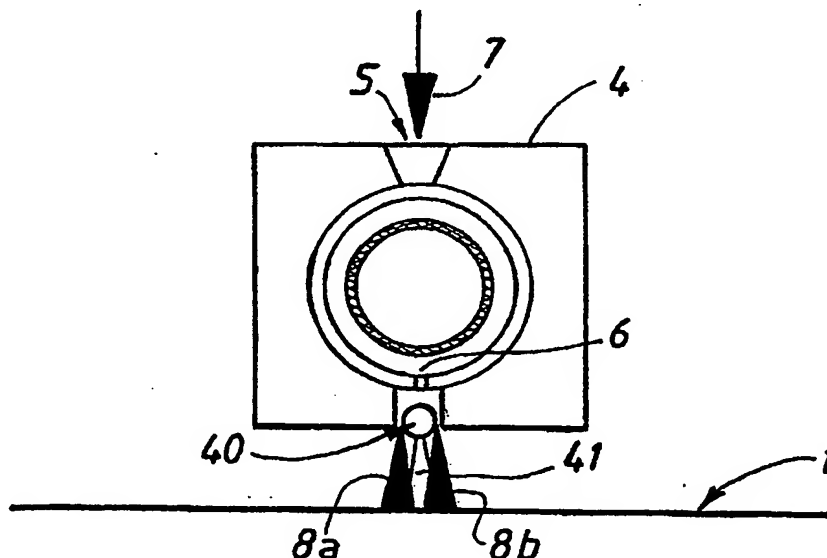
(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C23C 16/44</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/47798</b>
		(43) Date de publication internationale: 17 août 2000 (17.08.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00033</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 janvier 2000 (10.01.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/01638 11 février 1999 (11.02.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CANTACUZENE, Serban [FR/FR]; 4, allée de la Savole, F-91300 Massy (FR). SINDZINGRE, Thierry [FR/FR]; 33, rue de Loing, F-94230 Cachan (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MELLUL, Sylvie; L'Air Liquide, Service Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR FORMING A DEPOSIT ON A SUBSTRATE

(54) Titre: PROCÉDE ET INSTALLATION POUR FORMER UNE COUCHE SUR UN SUBSTRAT

## (57) Abstract

The invention relates to a method and an installation for forming a deposit on a substrate (1) wherein the substrate is brought into contact with a gas treatment atmosphere in order to carry out said deposit, whereby the gas treatment atmosphere is obtained from a primary (7) gas treatment mixture comprising excited or unstable types of gas and which is obtained as the gas exits from an excited or unstable (4) gas type forming device and an adjacent gas treatment mixture comprising at least one gas precursor required (41) to form said deposit, whereby the adjacent mixture is not transported via said device. The invention is characterized in that the adjacent gas treatment mixture is injected into the flow of the primary gas mixture obtained when the gas exits from the device.



(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé et une installation pour former un dépôt sur un substrat (1), selon lequel on met en contact le substrat avec une atmosphère gazeuse de traitement pour réaliser le dépôt, cette atmosphère gazeuse de traitement étant obtenue à partir d'un mélange gazeux primaire (7) de traitement qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est obtenu en sortie de gaz d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables (4), et d'un mélange gazeux adjacent de traitement qui comprend au moins un précurseur gazeux nécessaire à la formation du dépôt requis (41), le mélange adjacent ne transitant pas par ledit appareil, l'invention étant remarquable en ce que le mélange gazeux adjacent de traitement est injecté au sein du flux de mélange gazeux primaire obtenu en sortie de gaz de l'appareil.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

## PROCÉDE ET INSTALLATION POUR FORMER UNE COUCHE SUR UN SUBSTRAT

L'invention concerne le domaine des traitements de surface de substrats, qu'ils soient métalliques, ou non métalliques tels que les substrats polymères, textiles, 5 papiers, verres, ou encore bois, plâtres, ou tuile, que ces substrats soient plats ou qu'ils se présentent sous la forme d'un volume, utilisés dans des domaines extrêmement variés incluant la métallurgie, le flaconnage, les verres plats, les emballages plastiques, etc...

On sait que ces traitements de surface sont le plus souvent pratiqués dans le but d'améliorer l'aptitude de ces substrats à l'adhésion et à la mouillabilité, ou encore 10 pour introduire un coefficient de frottement, une résistance à la corrosion, une couleur, un indice optique, etc...

Parmi les très nombreuses méthodes disponibles dans la littérature pour réaliser ces traitements de surface, on trouve des traitements en phase liquide, des traitements plasmas à basse pression, des traitements par décharge couronne, ou encore 15 du flammage.

La Demanderesse a récemment proposé dans les documents EP-A-734 461 et EP-A-734 462 un procédé de dépôt de couches à base de silicium sur un substrat, procédé selon lequel le substrat est placé en post-décharge d'un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, afin d'être mis en contact avec une 20 atmosphère gazeuse de traitement nécessaire à la réalisation du dépôt, obtenu à partir des deux composantes suivantes :

- un mélange gazeux primaire de traitement, tel qu'obtenu à la sortie de gaz de l'appareil, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables résultant de la transformation dans l'appareil d'un mélange gazeux initial ;
- 25 - et d'un mélange gazeux adjacent de traitement, qui comprend un précurseur gazeux de silicium, et qui lui n'a pas transité par l'appareil considéré.

Ces documents Européens, ainsi que le document FR-A-2 692 730 également au nom de la Demanderesse, proposent un dispositif de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, fonctionnant sensiblement à la pression atmosphérique, 30 et convenant pour la mise en œuvre du procédé décrit dans les documents Européens précédemment cités.

Si ces procédés constituent indiscutablement une avancée par rapport aux techniques existantes (phase liquide, flammage, plasma à basse pression,...), la demanderesse a mis en évidence par ses travaux le fait qu'ils peuvent être encore 35 améliorés, notamment afin d'augmenter le rendement de transformation du gaz réactif (par exemple le silane), et diminuer la production de particules (poudres) indésirables.

En effet un rendement insuffisant de transformation de gaz réactifs limite d'autant la vitesse de croissance de la couche déposée, et donc la productivité et l'intérêt économique du procédé.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer une solution aux problèmes techniques précédemment listés.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé pour former un dépôt sur un substrat, selon lequel on procède aux étapes suivantes :

- on dispose d'au moins un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel on transforme un mélange gazeux initial de traitement, afin d'obtenir en sortie de gaz de l'appareil un mélange gazeux primaire de traitement qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées;

- on met en contact le substrat, à une pression voisine de la pression atmosphérique, avec une atmosphère gazeuse de traitement pour réaliser le dépôt, cette atmosphère étant obtenue à partir du mélange gazeux primaire et d'un mélange gazeux adjacent de traitement qui comprend au moins un précurseur gazeux nécessaire à la formation du dépôt recherché, et qui n'a pas transité par ledit appareil ;

le procédé se caractérisant en ce que le mélange gazeux adjacent est injecté au sein du flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil.

Le procédé selon l'invention peut par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- on réalise l'injection du mélange gazeux adjacent au sein du flux de mélange gazeux primaire de la façon suivante :

- i) on dispose de moyens permettant de séparer le flux de mélange gazeux primaire de traitement, tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil, en au moins deux flux séparés ;

- j) on fait arriver l'injection de mélange gazeux adjacent entre lesdits au moins deux flux de mélange primaire séparés.

- la teneur résiduelle en oxygène de l'atmosphère gazeuse de traitement est inférieure à 500 ppm, et préférentiellement comprise entre 5 et 100 ppm .

- le point de rosée de l'atmosphère gazeuse de traitement est inférieur à -20 °C, et plus préférentiellement inférieur à -30 °C .

- durant tout ou partie du contact du substrat avec l'atmosphère gazeuse de traitement, le substrat est à une température comprise entre 50 et 350 °C, et plus préférentiellement entre 100 et 300°C (que le substrat subisse un chauffage durant le contact encore par exemple qu'il parvienne à la zone de contact déjà chaud).

- le substrat traité est amené en regard de la sortie de gaz du dit appareil, le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placées en parallèle sur la largeur du substrat et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en série, par un système de convoyage traversant un espace intérieur délimité par un ensemble de capotage, isolé de l'atmosphère environnante, l'ensemble étant raccordé de façon étanche à l'appareil ou incluant l'appareil .

- la nature du dépôt réalisé sur le substrat appartient à l'une des catégories suivantes : un oxyde métallique, un oxynitride métallique .

- le dépôt réalisé est un dépôt comportant du silicium et le mélange gazeux adjacent de traitement comprend alors au moins un précurseur gazeux du silicium .

- au moins un desdits appareils, dans lequel est transformé le mélange gazeux initial de traitement est le siège d'une décharge électrique, créée entre une première électrode et une seconde électrode, qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale .

- une couche d'un matériau diélectrique est disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.

L'invention concerne également une installation pour former un dépôt sur un substrat, convenant notamment pour la mise en œuvre du procédé précédemment décrit, et qui comporte :

- au moins un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, apte à transformer un mélange gazeux initial de traitement, afin d'obtenir en sortie de gaz de l'appareil un mélange gazeux primaire de traitement qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées;

- des moyens d'arrivée d'un mélange gazeux adjacent de traitement, comprenant au moins un précurseur gazeux nécessaire à la formation du dépôt, ne transitant pas par l'appareil, et apte à former, avec le mélange gazeux primaire de traitement tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil, une atmosphère gazeuse de traitement à mettre en contact, à une pression voisine de la pression atmosphérique, avec le substrat pour réaliser le dépôt ;

l'installation se caractérisant en ce que lesdits moyens d'arrivée du mélange gazeux adjacent permettent son injection au sein du flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil.

Selon une des mises en œuvre de l'installation selon l'invention, les moyens d'arrivée du mélange gazeux adjacent au sein du flux de mélange gazeux primaire comportent :

5 i) des moyens permettant de séparer le flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil en au moins deux flux de gaz séparés ;

j) des moyens d'injection du mélange gazeux adjacent entre lesdits au moins deux flux de mélange gazeux primaire séparés.

10 D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description suivante, donnée uniquement à titre illustratif, et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- les figures 1A et 1B sont des représentations schématiques d'une installation de formation d'un dépôt sur un substrat selon l'art antérieur ;

- la figure 2 est une représentation schématique d'un mode de réalisation selon l'art antérieur, tel que comprenant un tunnel ;

15 - la figure 3 est une représentation schématique partielle d'une installation selon l'invention ;

- la figure 4 est une vue partielle de détail des moyens présents au niveau de la figure 3 pour séparer le flux de mélange gazeux primaire issu de l'appareil en deux flux séparés, et injecter le mélange gazeux adjacent entre ces flux de mélange gazeux primaire séparés.

20 Les figures 1A et 1B fournissent donc des représentations schématiques partielles d'installation de dépôts selon l'art antérieur cité plus haut (documents européens).

25 Est schématisé sur la figure 1 par la référence 4 un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, alimenté en son entrée de gaz 5 par un mélange gazeux initial de traitement 7. Est alors obtenu en sortie de gaz 6 de l'appareil un mélange gazeux primaire de traitement 8.

30 Un substrat 1, placé en regard de cette sortie de gaz 6, voit par ailleurs un mélange gazeux adjacent de traitement qui arrive, sur les modes de réalisation représentés, par une seule ou deux entrées de gaz (10 dans le cas de la figure 1A, 9 et 10 dans le cas de la figure 1B), ce mélange adjacent de traitement ne transitant pas par l'appareil 4 de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables.

35 On a symbolisé sur ces figures, par le rectangle en tirets 30, la zone où interagissent les mélanges de gaz primaire et adjacent de traitement, de façon à réaliser le dépôt requis sur le substrat 1.

On retrouve alors au niveau de la figure 2 un mode de réalisation particulier d'une installation de dépôt selon l'art antérieur déjà cité, tel que comportant un tunnel 3, délimitant un espace intérieur 31, dans lequel est convoyé le substrat 1 grâce à un moyen de convoyage 2 (par exemple un tapis).

5 Le substrat est alors amené en regard de la sortie de gaz 6 de l'appareil 4 précédemment évoqué dans le cadre des figures 1A et 1B, où il entre en contact avec le mélange gazeux primaire de traitement 8 et avec le mélange adjacent de traitement arrivant par les deux entrées de gaz 9 et 10.

10 On note que le mode de réalisation représenté sur la figure 2 permet de traiter le substrat 1 par plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables placées en série, les appareils placés en 11 et 12 n'ayant pas été représentés pour ne pas charger inutilement la figure, alors que les références 13 et 29 illustrent pour leur part des exemples supplémentaires d'entrée de mélanges adjacents de traitement ne transitant pas par les appareils.

15 La figure 3 fournit alors une représentation schématique et partielle d'un dispositif de formation d'un dépôt sur un substrat convenant pour la mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

On reconnaît alors sur cette figure 3 la présence d'un appareil 4 de formation d'espèces excitées ou instables, muni de son entrée de gaz 5, apte à admettre le mélange gazeux initial 7 devant être transformé dans l'appareil, et d'une sortie de gaz 6, apte à produire le mélange gazeux primaire de traitement qui comprend les espèces gazeuses excitées ou instables.

25 Comme on le visualisera mieux ci-dessous dans le cadre de la figure 4, l'installation est aussi équipée de moyens aptes à séparer le flux de mélange gazeux primaire issu de la sortie de gaz de l'appareil en deux flux séparés, les moyens comprenant ici une pièce cylindrique 40, munie d'une fente 42 sur tout ou partie de la longueur de la pièce 40.

30 Comme on le visualise très clairement sur les figures 3 et 4, le flux de mélange gazeux primaire issu de la sortie de gaz 6 de l'appareil est alors de fait divisé en deux flux séparés 8a et 8b, alors que s'échappe de la fente 42 de la pièce 40 un mélange gazeux adjacent de traitement comprenant au moins l'un des précurseurs gazeux nécessaires à la réalisation du dépôt sur la pièce 1, par exemple un précurseur gazeux du silicium, par exemple encore un composé organométallique.

35 Une telle configuration permet donc bien de faire arriver ce mélange gazeux adjacent au sein du flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil 4.

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, si le mode de réalisation représenté figure 4 illustre une injection du mélange adjacent utilisant une fente, bien d'autres modes d'injection peuvent être envisagés, sans sortir du cadre de la présente invention, tels que poreux, canalisation à orifices (trous), multiples systèmes de fentes etc...

On a alors pu comparer l'efficacité des dispositifs selon la figure 1A, la figure 1B, et la figure 3, pour réaliser des dépôts à base de silicium sur des échantillons constitués de lames de verre poli, de dimension voisine de 50 mm, le porte échantillon se déplaçant à une vitesse voisine de 10 cm/minute sous la décharge.

Pour des raisons de sécurité et pour faciliter la mise en œuvre, le mélange gazeux adjacent utilisé était obtenu à partir d'une bouteille contenant un mélange  $N_2 + 1,9\% SiH_4$ .

Les résultats comparatifs obtenus peuvent alors être résumés de la façon suivante :

a) Première série d'essais : utilisant le dispositif de la figure 1A (injection latérale dissymétrique du mélange adjacent).

Le mélange adjacent était injecté à travers une fente latérale d'environ 10 mm de largeur, située à environ 30 mm du jet 8 de mélange gazeux primaire issu de la décharge. Le débit de mélange adjacent utilisé était voisin de 12 litres/heure.

On a alors pu démontrer grâce à cette injection qu'il était possible de déposer des couches d'oxyde de silicium à une vitesse moyenne d'environ 1 Å/s, la quantité de silane utilisé rapporté à la vitesse de dépôt étant alors voisine de  $3,3 \cdot 10^{-3}$  litres de  $SiH_4$  par Å.

On a pu par ailleurs constater qu'un tel arrangement génère une quantité non négligeable de poudre de silice, signe qu'une partie non négligeable du débit de silane n'arrivait pas dans la zone du jet de mélange gazeux primaire, du fait de l'éloignement de l'injection de mélange adjacent.

b) pour une seconde série d'essais utilisant le dispositif de la figure 1B (injections de mélange adjacent latérales symétriques) nous avons alors injecté le mélange gazeux adjacent de part et d'autre de la décharge, à environ 5 mm du jet central de mélange gazeux primaire.

Les injections adjacentes ont été réalisées au travers de fentes d'environ 0,5 mm d'épaisseur assurant une vitesse d'éjection proche de 3 m/s, le débit de gaz adjacent était proche de 1 litre/h.



De telles conditions d'opération ont permis de déposer des couches d'oxyde de silicium à une vitesse moyenne d'environ  $1,2 \text{ Å/s}$ , correspondant alors à une quantité de silane utilisée rapportée à la vitesse de dépôt de  $2,31 \cdot 10^{-4}$  litres de  $\text{SiH}_4$  par Å.

On voit donc alors sans difficulté que le rendement de transformation du silane obtenu grâce à une telle injection symétrique, plus proche du jet de mélange gazeux primaire obtenu en post décharge, est environ 15 fois supérieur à celui obtenu précédemment dans le cadre de la configuration de la figure 1a.

c) Troisième série d'essais utilisant le dispositif de la figure 3 (injection au sein du flux de mélange primaire).

Comme clairement schématisé sur cette figure 3, cette troisième série d'essais a utilisé une séparation du jet de mélange gazeux primaire sortant de la tête de décharge en deux, et l'injection du mélange gazeux adjacent comportant le précurseur gazeux du silicium entre les deux jets séparés 8a et 8b.

Une telle configuration permet alors clairement d'emprisonner le flux de mélange adjacent dans le volume délimité par les deux jets de mélange gazeux primaire, pour faciliter le mélange et la réaction du gaz adjacent sur la surface du substrat.

Dans cette configuration, la fente d'injection 42 du gaz adjacent a été diminuée à environ  $0,25 \text{ mm}$ , pour permettre d'augmenter à environ  $5 \text{ à } 6 \text{ m/s}$  la vitesse de sortie du gaz réactif.

Les deux espaces de sortie du mélange gazeux primaire de traitement autour de la pièce 40 avaient une largeur voisine de  $0,5 \text{ mm}$ , permettant de conserver pour les deux jets de gaz correspondant des vitesses proche de  $10 \text{ m/s}$ . Le débit de gaz adjacent était alors proche de  $0,2 \text{ litre/h}$ .

Une telle configuration a alors permis de déposer des couches d'oxyde de silicium à une vitesse voisine de  $2,5 \text{ Å/s}$ , correspondant à une quantité de silane consommé rapportée à la vitesse de dépôt voisine cette fois de  $2,2 \cdot 10^{-5}$  litres de  $\text{SiH}_4$  par Å.

On en conclue alors très clairement le fait que le rendement de transformation du silane pour une telle configuration centrale du mélange gazeux adjacent au sein de la post décharge est environ 150 fois supérieur à celui obtenu dans le cadre de la première configuration selon figure 1A, et environ 10 fois supérieur aux résultats obtenus dans le cadre de la configuration selon figure 1B.

On conçoit alors combien une telle configuration améliore d'autant le bilan économique mais aussi qualitatif du procédé, la quantité de poudre de silice produite par une telle configuration étant nettement inférieure à celle produite par les configurations précédentes.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour former un dépôt sur un substrat, selon lequel on procède aux étapes suivantes :

- 5                   - on dispose d'au moins un appareil (4, 11, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel on transforme un mélange gazeux initial (7) de traitement, afin d'obtenir en sortie de gaz de l'appareil, un mélange gazeux primaire (8) de traitement, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées ;
- 10                  - on met en contact le substrat, à une pression voisine de la pression atmosphérique, avec une atmosphère gazeuse de traitement pour réaliser le dépôt, cette atmosphère gazeuse de traitement étant obtenue à partir du dit mélange gazeux primaire de traitement, et d'un mélange gazeux adjacent (9, 10..) de traitement, qui comprend au moins un précurseur gazeux nécessaire à la formation du dépôt requis, et
- 15                  qui n'a pas transité par ledit appareil ;

                  caractérisé en ce que le mélange gazeux adjacent de traitement est injecté au sein du flux de mélange gazeux primaire obtenu en sortie de gaz de l'appareil.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on réalise ladite injection du mélange gazeux adjacent au sein du flux de mélange gazeux primaire, de la
- 20                  façon suivante :

- on dispose de moyens (40) permettant de séparer le flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil en au moins deux flux de mélange primaire séparés (8a, 8b);
- on fait arriver (42) l'injection (41) de mélange gazeux adjacent entre
- 25                  lesdits au moins deux flux de mélange primaire séparés.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur résiduelle en oxygène dans l'atmosphère gazeuse de traitement est inférieure à 500 ppm.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur
- 30                  résiduelle en oxygène dans l'atmosphère gazeuse de traitement est comprise entre 5 et 100 ppm.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le point de rosée de l'atmosphère gazeuse de traitement est inférieur à -20°C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le point de rosée
- 35                  de l'atmosphère gazeuse de traitement est inférieur à -30°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que durant tout ou partie du contact entre le substrat et l'atmosphère gazeuse de traitement, le substrat est à une température comprise entre 50 et 350°C.

5 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la nature du dépôt réalisé entre dans une des catégories suivantes : un oxyde métallique, un oxyde nitrure métallique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le dépôt réalisé est un film comportant du silicium, et en ce que le mélange gazeux adjacent de traitement comprend au moins un précurseur gazeux du silicium.

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un desdits appareils, dans lequel est transformé le mélange gazeux initial de traitement est le siège d'une décharge électrique, créée entre une première électrode et une seconde électrode, qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette  
15 direction principale.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que une couche d'un matériau diélectrique est disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.

12. Installation pour former un dépôt sur un substrat, comportant :  
20 - au moins un appareil (4) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, apte à transformer un mélange gazeux initial de traitement, afin d'obtenir en sortie de gaz de l'appareil un mélange gazeux primaire de traitement qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables et qui est substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées;

25 - des moyens d'arrivée d'un mélange gazeux adjacent de traitement, qui comprend au moins un précurseur gazeux nécessaire à la formation du dépôt, mélange gazeux adjacent ne transitant pas par ledit au moins un appareil, et formant avec le mélange gazeux primaire tel qu'obtenu à la sortie de gaz de l'appareil l'atmosphère gazeuse de traitement qui est mise en contact, à une pression voisine de la pression  
30 atmosphérique, avec le substrat pour réaliser le dépôt ;

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (40, 42) permettant de réaliser ladite arrivée de mélange gazeux adjacent au sein du flux de mélange gazeux primaire obtenu en sortie de gaz de l'appareil.

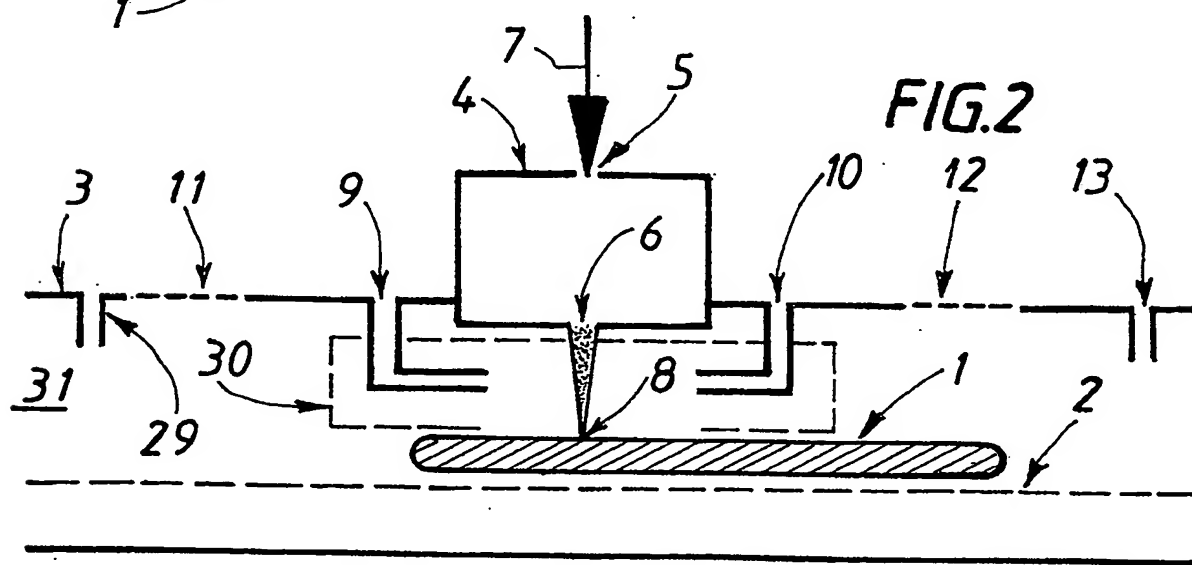
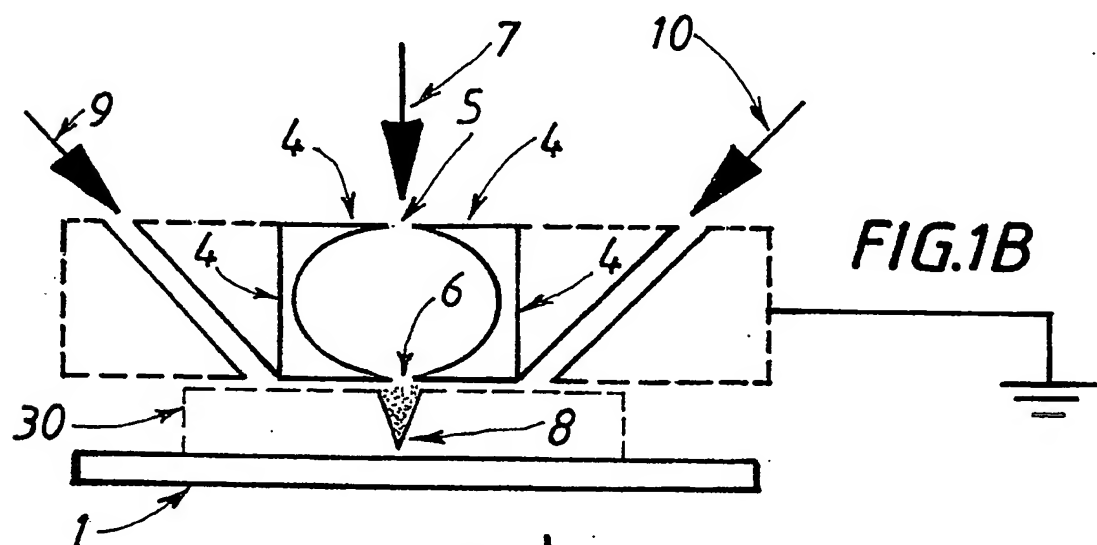
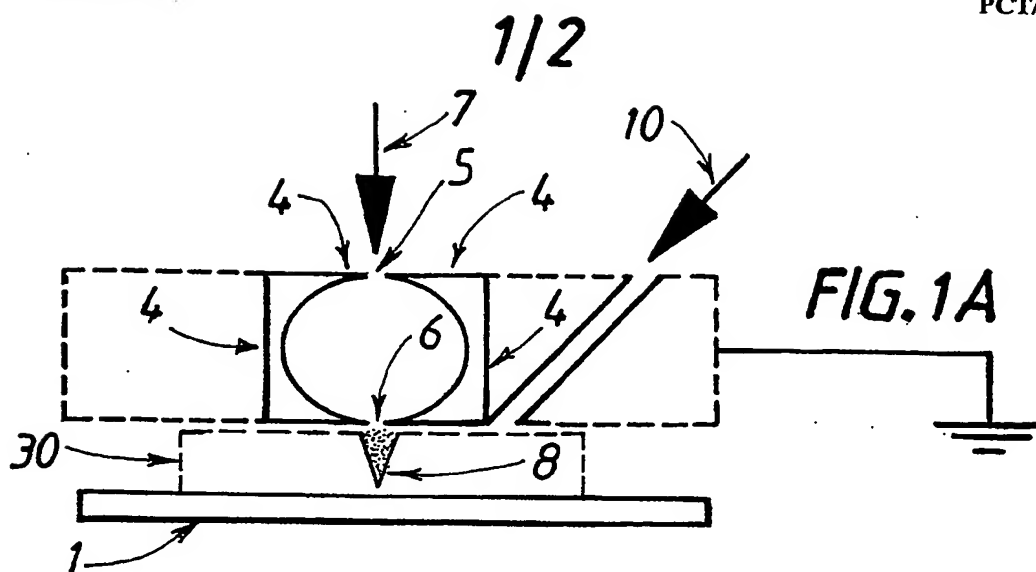
35 13. Installation selon la revendication 14, caractérisée en ce que lesdits moyens (40) permettant de réaliser l'arrivée de mélange gazeux adjacent au sein du flux (8) de mélange gazeux primaire comportent :

i) des moyens (40) permettant de séparer le flux de mélange gazeux primaire tel qu'obtenu en sortie de gaz de l'appareil en au moins deux flux de gaz séparés ;

5 j) des moyens (42) d'injection du mélange gazeux adjacent entre lesdits au moins deux flux de mélange gazeux primaire séparés.

10 14. Installation selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que au moins un desdits appareils, apte à transformer un mélange gazeux initial de traitement, est le siège d'une décharge électrique, créée entre une première électrode et une seconde électrode, qui s'étendent selon une direction principale allongée, le mélange gazeux initial traversant la décharge transversalement aux électrodes et à cette direction principale.

15 15. Installation selon la revendication 14, caractérisée en ce que une couche d'un matériau diélectrique est disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode.



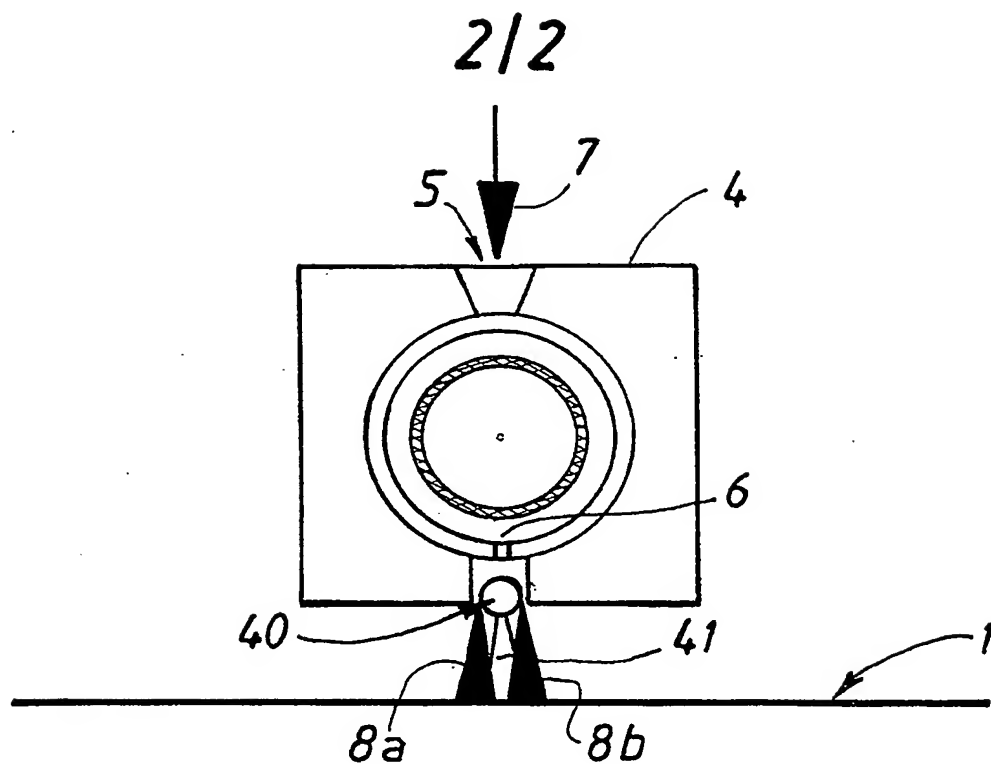


FIG. 3

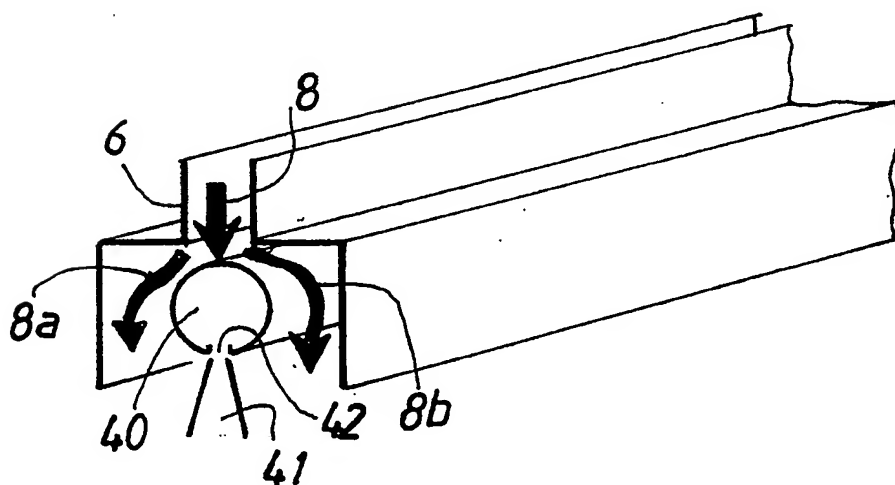


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00033

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 725 163 A (SHARP KK ; RES TRIANGLE INST (US)) 7 August 1996 (1996-08-07)	12, 13
Y	column 3, line 14 - line 59	1, 2, 7-11, 14, 15
	column 7, line 22 - column 8, line 11 column 9, line 48 - line 58; figures 1, 3	
Y	US 5 807 614 A (RABIA STEPHANE ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15)	1, 2, 7-11, 14, 15
A	cited in the application column 3, line 1 - line 6 column 7, line 47 - column 8, line 50; figure 3	3, 4
A	US 5 401 305 A (RUSSO DAVID A ET AL) 28 March 1995 (1995-03-28)	5, 6
	column 6, line 17 - column 7, line 27	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2000

Date of mailing of the international search report

05/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0725163 A	07-08-1996	US 5908565 A JP 8279498 A	01-06-1999 22-10-1996
US 5807614 A	15-09-1998	FR 2713667 A DE 69418058 D DE 69418058 T EP 0734461 A ES 2130576 T WO 9516801 A JP 9506671 T	16-06-1995 27-05-1999 02-09-1999 02-10-1996 01-07-1999 22-06-1995 30-06-1997
US 5401305 A	28-03-1995	AT 186039 T AU 3322893 A AU 663559 B AU 3322993 A AU 651754 B AU 3323093 A BR 9205672 A BR 9205673 A BR 9205674 A CA 2104590 A CA 2104591 A CA 2104592 A CN 1074889 A,B CN 1074890 A,B CN 1074891 A,B CZ 9301733 A CZ 9301734 A CZ 9301735 A DE 69230219 D DE 69230219 T EP 0582691 A EP 0573639 A EP 0573640 A EP 0927706 A GR 3031624 T HU 67686 A HU 67335 A,B HU 67158 A JP 6505957 T JP 6505695 T JP 6505696 T MX 9207591 A MX 9207592 A NO 933029 A NO 933030 A NO 933031 A NZ 246459 A PL 169649 B PT 101159 A,B PT 101160 A,B PT 101161 A,B RU 2091340 C SK 91393 A SK 91493 A SK 91593 A WO 9312892 A WO 9313393 A	15-11-1999 28-07-1993 12-10-1995 28-07-1993 28-07-1994 28-07-1993 02-08-1994 02-08-1994 24-05-1994 27-06-1993 27-06-1993 27-06-1993 04-08-1993 04-08-1993 04-08-1993 18-05-1994 18-05-1994 18-05-1994 02-12-1999 10-02-2000 16-02-1994 15-12-1993 15-12-1993 07-07-1999 31-01-2000 28-04-1995 28-03-1995 28-02-1995 07-07-1994 30-06-1994 30-06-1994 30-06-1994 30-06-1994 22-10-1993 22-10-1993 22-10-1993 21-12-1995 30-08-1996 28-02-1994 31-05-1994 31-03-1994 27-09-1997 12-01-1994 12-01-1994 12-01-1994 08-07-1993 08-07-1993



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 00/00033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5401305 A		WO 9312934 A PL 169456 B	08-07-1993 31-07-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/FR 00/00033

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> <b>CIB 7 C23C16/44</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>CIB 7 C23C</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 725 163 A (SHARP KK ; RES TRIANGLE INST (US)) 7 août 1996 (1996-08-07)	12, 13
Y	colonne 3, ligne 14 - ligne 59	1, 2, 7-11, 14, 15
	colonne 7, ligne 22 - colonne 8, ligne 11 colonne 9, ligne 48 - ligne 58; figures 1, 3	
Y	US 5 807 614 A (RABIA STEPHANE ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15)	1, 2, 7-11, 14, 15
A	cité dans la demande colonne 3, ligne 1 - ligne 6 colonne 7, ligne 47 - colonne 8, ligne 50; figure 3	3, 4
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <b>29 mars 2000</b>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <b>05/04/2000</b>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <b>Ekhult, H</b>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. le Internationale No

PCT/FR 00/00033

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 401 305 A (RUSSO DAVID A ET AL)  28 mars 1995 (1995-03-28)  colonne 6, ligne 17 —colonne 7, ligne 27</p>	5,6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00033

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0725163	A	07-08-1996	US 5908565 A	01-06-1999
			JP 8279498 A	22-10-1996
US 5807614	A	15-09-1998	FR 2713667 A	16-06-1995
			DE 69418058 D	27-05-1999
			DE 69418058 T	02-09-1999
			EP 0734461 A	02-10-1996
			ES 2130576 T	01-07-1999
			WO 9516801 A	22-06-1995
			JP 9506671 T	30-06-1997
US 5401305	A	28-03-1995	AT 186039 T	15-11-1999
			AU 3322893 A	28-07-1993
			AU 663559 B	12-10-1995
			AU 3322993 A	28-07-1993
			AU 651754 B	28-07-1994
			AU 3323093 A	28-07-1993
			BR 9205672 A	02-08-1994
			BR 9205673 A	02-08-1994
			BR 9205674 A	24-05-1994
			CA 2104590 A	27-06-1993
			CA 2104591 A	27-06-1993
			CA 2104592 A	27-06-1993
			CN 1074889 A,B	04-08-1993
			CN 1074890 A,B	04-08-1993
			CN 1074891 A,B	04-08-1993
			CZ 9301733 A	18-05-1994
			CZ 9301734 A	18-05-1994
			CZ 9301735 A	18-05-1994
			DE 69230219 D	02-12-1999
			DE 69230219 T	10-02-2000
			EP 0582691 A	16-02-1994
			EP 0573639 A	15-12-1993
			EP 0573640 A	15-12-1993
			EP 0927706 A	07-07-1999
			GR 3031624 T	31-01-2000
			HU 67686 A	28-04-1995
			HU 67335 A,B	28-03-1995
			HU 67158 A	28-02-1995
			JP 6505957 T	07-07-1994
			JP 6505695 T	30-06-1994
			JP 6505696 T	30-06-1994
			MX 9207591 A	30-06-1994
			MX 9207592 A	30-06-1994
			NO 933029 A	22-10-1993
			NO 933030 A	22-10-1993
			NO 933031 A	22-10-1993
			NZ 246459 A	21-12-1995
			PL 169649 B	30-08-1996
			PT 101159 A,B	28-02-1994
			PT 101160 A,B	31-05-1994
			PT 101161 A,B	31-03-1994
			RU 2091340 C	27-09-1997
			SK 91393 A	12-01-1994
			SK 91493 A	12-01-1994
			SK 91593 A	12-01-1994
			WO 9312892 A	08-07-1993
			WO 9313393 A	08-07-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00033

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5401305 A		WO 9312934 A PL 169456 B	08-07-1993 31-07-1996

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (Juillet 1992)